

# SORPCJA CHROMU(VI) NA MODYFIKOWANYCH MATERIAŁACH ZEOLITOWYCH

## STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych oraz obliczeń modelowych, których celem była analiza przydatności powierzchniowo modyfikowanych zeolitów naturalnych do sorpcji jonów Cr(VI) z roztworów wodnych. Do badań użyto dwa tufy zeolitowe, których głównym składnikiem był klinoptylolit (K) oraz chabazyt i klinoptylolit (Ch-K). Tufy różniły się składem mineralogicznym i chemicznym. Ich wybór podyktowany był dostępnością, ceną oraz faktem, że znacząco różniły się parametrami strukturalnymi, w tym w szczególności polem powierzchni.

Część badawczą rozpoczęto od doboru sposobu modyfikacji bromkiem heksadecylo-trimetyloamoniowym (HDTMA-Br). Badania w warunkach nieprzepływowych przeprowadzono w reaktorze i na wytrząsarce kontaktując masę sorbentu z roztworem HDTMA. Badania wykazały, że efektywność modyfikacji zależy od stężenia surfaktantu, temperatury roztworu HDTMA, czasu trwania procesu i szybkości mieszania faz. Modyfikację w warunkach przepływowych przeprowadzono w kolumnie, w obiegu zamkniętym lub otwartym. Modyfikacja w warunkach przepływowych zachodziła ze znacznie większą efektywnością niż w warunkach nieprzepływowych. Porcjowanie podawanego na kolumnę roztworu surfaktantu, pozwoliło na uzyskanie w pełni uformowanej (100% ECEC) pojedynczej warstwy organicznej (30 porcji) oraz nieco w ponad 80% uformowanej warstwy podwójnej (60 porcji). Badania wykazały, że Ch-K, który w porównaniu z K ma 3-krotnie większą powierzchnię zewnętrzną i ponad 2-krotnie większą zewnętrzną pojemność kationowymienną ECEC sorbuje 2-krotnie więcej HDTMA-Br.

Otrzymane powierzchniowo modyfikowane zeolity (SMZ) użyto do sorpcji jonów Cr(VI). Badania przeprowadzono w warunkach nieprzepływowych dla roztworu chromu o różnym pH (3, 5, 7). We wszystkich wariantach obserwowano wzrost efektywności sorpcji Cr(VI) wraz ze wzrostem ilości zasorbowanej masy HDTMA. Sorpcja Cr(VI) zachodzi już na zeolicie modyfikowanym z krotnością  $x = 1.0$  ECEC, jednak w ilościach nawet 3-krotnie mniejszych niż dla  $x = 2.0$  ECEC. Największą efektywność sorpcji Cr(VI) na podwójnej warstwie organicznej uzyskano z roztworu o odczynie pH = 3 po 300 min. kontakcie na K-HDTMA i po ok. 200 min. kontakcie na Ch-K-HDTMA, która wynosiła odpowiednio  $q_e = 14,97$  mg/g oraz  $q_e = 16,77$  mg/g. Pomimo 2-krotnie większej ilości surfaktantu użytego do modyfikacji Ch-K-Na, uzyskano zaledwie 12% wzrost efektywności sorpcji Cr(VI) niż K-Na. W związku z tym, z punktu widzenia ekonomicznego korzystniejszy okazał się modyfikowany HDTMA klinoptylolit.

Badania wykazały, że Cr(VI) sorbuje się na pojedynczej warstwie organicznej w wyniku oddziaływania z grupą aminową surfaktantu, redukcji do Cr(III) i powierzchniowego strącania. Na warstwie podwójnej udział tych reakcji jest znacznie mniejszy, dominuje tu reakcja wymiany jonowej  $Br^-/Cr(VI)$ . Zmniejsza się proporcja Cr(III)/Cr(VI), co świadczy o większej szczelności podwójnej warstwy organicznej i zarazem ograniczonej dostępności Cr(VI) do powierzchni zeolitu.

Sorpcja Cr(VI) na modyfikowanych zeolitach naturalnych jest procesem zbyt złożonym, aby można go opisać prostym równaniem empirycznym. Z kolei szybkość procesu limitowana jest dyfuzją wewnątrzcząsteczkową w warstwie organicznej oraz reakcją/reakcjami chemicznymi.

Uzyskane modyfikowane zeolity zastosowano do oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych.

**Słowa kluczowe:** chrom(VI), sorpcja, modyfikacja HDTMA, klinoptylolit, chabazyt.

# REMOVAL OF CHROMIUM(VI) FROM AQUEOUS SOLUTION VIA MODIFIED NATURAL ZEOLITES

## ABSTRACT

The dissertation presents the results of experimental studies and modeling calculations, which aimed to analyze the suitability of surface-modified natural zeolites for sorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions. Two zeolite tuffs, of which the main component was clinoptilolite (K) as well as chabazite and clinoptilolite (Ch-K), were used for the study. Tuffs differed in mineralogical and chemical composition. Their selection was dictated by the availability, price and the fact that they significantly differed in structural parameters, in particular in the area of the surface.

The first experimental part was focused on the selection of the method of modification with hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). Tests in batch conditions were carried out in the reactor and on a tumbling shaker by contacting the mass of sorbent with the HDTMA solution. Studies have shown that the effectiveness of the modification depends on the surfactant concentration, HDTMA solution temperature, process duration and phase mixing speed. The modification under flow conditions was carried out in a column, in sealed circulation unit or an open circulation unit. Modification under column conditions was much more effective than under batch conditions. Portioning of the surfactant solution fed to the column allowed to obtain a fully formed (100% ECEC) single organic layer (30 batches) and slightly more than 80% formed double layer (60 batches). Studies have revealed that Ch-K, which compared to K has a 3-fold larger external surface and more than 2-fold larger external cation exchange capacity, ECEC sorbs 2-fold more HDTMA-Br.

The surface-modified zeolites (SMZ) obtained were used for sorption of Cr(VI) ions. The tests were carried out under batch conditions for a chromium solution with different pH (3, 5, 7). All studies indicated, an increase in the efficiency of Cr(VI) sorption was observed along with the increase in the amount of HDTMA sorbed mass. Cr(VI) sorption already occurs on zeolite modified with  $x = 1.0$  ECEC fold, but in quantities up to 3 times less than for  $x = 2.0$  ECEC. The highest efficiency of Cr(VI) sorption on the organic double layer was obtained from a solution with pH = 3 after 300 min. contact on K-HDTMA and after approx. 200 min. contact at Ch-K-HDTMA, which was  $q_e = 14.97$  mg/g and  $q_e = 16.77$  mg/g, respectively. Despite 2 times more surfactant used for the modification of Ch-K-Na, only 12% greater efficiency of Cr(VI) sorption than K-Na was obtained. Therefore, modified HDTMA clinoptilolite has proved to be more economically advantageous.

Studies have shown that Cr(VI) is sorbed on a single organic layer as a result of interaction with the surfactant amino group, reduction to Cr(III) and surface precipitation. On the double layer the share of these reactions is much smaller, the ion exchange reaction  $\text{Br}^-/\text{Cr(VI)}$  dominates here. The ratio of Cr(III)/Cr(VI) decreases, which proves greater tightness of the double organic layer and at the same time the limited availability of Cr(VI) to the zeolite surface.

Cr(VI) sorption on modified natural zeolites is too complex to be described by a simple empirical equation. In turn, the speed of the process is limited by intraparticle diffusion in the organic layer and chemical reaction/reactions.

Moreover the obtained modified zeolites were used to treat municipal and industrial wastewater.

**Keywords:** chromium(VI), sorption, HDTMA modification, clinoptilolite, chabazite.